



PCT/EP 98 / 038 58

09/462.381

REC'D	28 AUG 1998
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 AVR. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
25 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Reserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **17 JUL. 1997**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **97 09313**
DEPARTEMENT DE DÉPÔT **dy**
DATE DE DÉPÔT **17 JUL. 1997**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
Jean-Pierre ESSON
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
C.R.I.T. - CARRIERES
B.P. 62
69192 SAINT-FONS CEDEX
n° du pouvoir permanent 5120 références du correspondant R 97076
date 04 72 93 69 52

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale
☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°
date

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE, COMPOSITION A BASE DE CE COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

NYLTECH ITALIA

Forme juridique

Nationalité (s) **ITALIENNE**

Adresse (s) complète (s)

Via 1° Maggio, 80
20020 CERIANO LAGHETTO

Pays

ITALIE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE
pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Jean-Pierre ESSON

SIGNATURE DU PREPOSÉ À LA RECEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

D. GIRAUD

[Signature]



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'INSCRIPTION NATIONALE

9709313

R 97076

TITRE DE L'INVENTION :

COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE, COMPOSITION A BASE DE CE COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

NYLTECH ITALIA
Via 1° Maggio, 80
20020 CERIANO LAGHETTO ITALIE

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DI SILVESTRO Giuseppe
Via S. Quasimodo, 4
20030 LENTATE SUL SEVESO (MI) ITALIE

GUAITA Cesare
Via Francesco Baracca, 6
21049 TRADATE (VA) ITALIE

SPERONI Franco
Via Monte Rosa, 11
20020 CERIANO LAGHETTO (MI) ITALIE

YUAN Cuiming
Via Chiarelli, 2/H
20100 MILANO ITALIE

ZHANG Haichun
S. Teodoro Nuovo
75020 MARCONIA (MT) ITALIE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Saint-Fons, le 17 juillet 1997

Jean-Pierre ESSON

COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE, COMPOSITION A BASE DE CE
COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE

La présente invention concerne un copolyamide thermoplastique et une
 5 composition comprenant comme matrice ce copolyamide thermoplastique, ainsi qu'un
 procédé de fabrication d'un tel copolyamide thermoplastique.

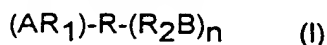
Dans le domaine des pièces réalisées en matière plastique, de nombreuses
 pièces sont obtenues par moulage d'une composition comprenant comme matrice un
 polyamide. Les polyamides généralement utilisés sont des polyamides linéaires
 10 aliphatiques, aromatiques ou semi-aromatiques.

Les nouveaux procédés de mise en forme de ces compositions, comme par
 exemple, l'extrusion-soufflage requièrent des compositions présentant une viscosité en
 milieu fondu élevée pour que la pièce extrudée avant le soufflage ne se déforme pas ou
 faiblement sous l'effet de son propre poids. Toutefois, les propriétés mécaniques,
 15 élastiques et de résistance aux chocs des pièces ne doivent pas être affectées ou
 faiblement. Certaines solutions ont été proposées telles que l'utilisation de polyamides
 linéaires de haute viscosité obtenus par post-condensation en milieu solide, ou par
 addition d'agents d'extension de chaînes. Toutefois, ces solutions sont souvent difficiles
 à mettre en oeuvre ou altèrent certaines propriétés des pièces obtenues.

20 L'invention a pour but un nouveau polyamide présentant une viscosité élevée en
 milieu fondu, qui peut être obtenu par un procédé de fabrication simple et avec des
 caractéristiques mécaniques satisfaisantes, sans utiliser des procédés pour
 l'augmentation de cette viscosité, soit coûteux et difficilement contrôlables, soit
 pénalisants pour les propriétés de la pièce fabriquée.

25 A cet effet, l'invention propose un nouveau copolyamide présentant une structure
 du type arbre statistique.

Ce copolyamide est le résultat de la réaction entre au moins un monomère
 multifonctionnel répondant à la formule générale I suivante :



30 dans laquelle :

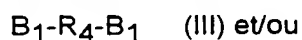
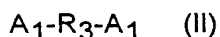
- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre
 2 et 10 (bornes incluses)
- R_1 , R_2 peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison
 covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique
 35 ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique
 substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant
 comprendre plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétérocétones

- A représente la fonction amine ou sel et amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide

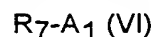
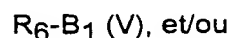
- B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

et, au moins un des monomères bifonctionnels de formules II à IV suivantes avec éventuellement au moins un des monomères monofonctionnels de formule V ou VI suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de formules II à IV suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formule V ou VI suivante,

- les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes



- les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :



dans lesquelles :

- A_1 , B_1 représentent respectivement une fonction acide, ester ou chlorure d'acide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.

- R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le radical R est un radical aromatique, R_1 , R_2 représentant chacun une liaison covalente.

Par ailleurs, les fonctions B et A de la formule I sont respectivement une fonction acide et une fonction amine, le nombre \underline{n} de fonction acide étant avantageusement égal à 2.

Ainsi, les monomères polyfonctionnels convenables et préférés de l'invention sont, notamment, les monomères stables thermiquement à une température supérieure à 150°C. A titre d'exemple, on peut citer les monomères polyfonctionnels conformes à la formule I dans laquelle R représente un radical aromatique tel que l'acide aminophthalique, ou un radical aliphatique linéaire tel que le diacide 3-aminopimélique, ou l'acide 6-amino undécandioïque. On peut également citer les α -aminoacides tels que

l'acide aspartique, l'acide glutamique. Les aminoacides naturels peuvent également être utilisés comme monomère polyfonctionnel si leur stabilité thermique est suffisante.

Les monomères difonctionnels de formules II à IV sont les monomères utilisés pour la fabrication de polyamide thermoplastique linéaires. Ainsi, on peut citer les composés ω -aminoalcanoïque comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminoacides comme l' ϵ -caprolactame, les diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 12 atomes de carbone tels que, par exemple l'acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanoïque, les diamines biprimaires de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 6 à 12 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, la m-xylène diamine.

Bien entendu, des mélanges de ces monomères peuvent être utilisés.

Les monomères bifonctionnels préférés de l'invention sont l' ϵ -caprolactame, ou l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique ou un mélange de ceux-ci.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport molaire entre les monomères multifonctionnels de formule I et la somme des monomères bifonctionnels de formules II à IV et monomères monofonctionnels de formules V et VI est compris entre 0,01 % et 5 %, de préférence entre 0,05 % et 1 % pour obtenir un copolyamide présentant un niveau de propriétés mécaniques équivalent à celui du polyamide linéaire correspondant.

Le copolyamide de l'invention présente un indice de fluidité en milieu fondu (M.F.I.) inférieur à 5 g/10 min (mesuré à 275°C sous une charge de 2160 g), et avantageusement un indice de distribution D des masses moléculaires supérieur à 2.

L'indice de distribution D des masses moléculaires est une fonction du degré de polymérisation DPn et du facteur de fonctionnalité F du polymère.

Le facteur de fonctionnalité F est calculé par la relation :

$$F = 1 + \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

dans laquelle

- N_2 représente le nombre de moles du composé polyfonctionnel,
 - N_1 représente le nombre de moles de caprolactame ou monomère bifonctionnel,
- DPn est calculé par la relation suivante :

$$DPn = \frac{A_2 / B_2 - 1}{F - 1}$$

dans laquelle :

- B₂ représente la concentration en nombre de fonctions NH₂ dans le polymère fini, et

- A₂ la concentration en nombre de fonction COOH dans le même polymère fini.

Le coefficient de distribution D est donné par la formule suivante :

5

$$D = \frac{A_2 / B_2 + 1}{F}$$

Il est également possible de déterminer le nombre de branches du polymère hyperbranché selon la formule suivante :

10

$$R = B_2/A_2 - 1, \text{ ou } R = DP_n (F-1)$$

Ainsi, on peut tracer des courbes permettant de déterminer le nombre de branches R et, le coefficient de distribution D en fonction du degré de polymérisation DP_n pour différentes valeurs du facteur de fonctionnalité F.

15

Des exemples de ces courbes sont représentés dans les figures 1a et 1b annexées.

Les copolymères de l'invention présentent également une résistance aux chocs améliorée par rapport aux polyamides linéaires obtenus par les monomères bifonctionnels correspondants. Ainsi, dans le cas d'un copolymère obtenu par utilisation de l'ε-caprolactame comme monomère bifonctionnel, la résistance aux chocs du copolyamide est supérieure à 60 J/m, celle du polyamide linéaire correspondant c'est-à-dire le polycaprolactame, est inférieure à 50 J/m.

20

De tels copolyamides peuvent être utilisés dans de nombreuses applications telles que la fabrication de pièces moulées ou injectées.

25

Ils sont notamment convenables pour la fabrication de pièces par les techniques d'extrusion-soufflage. En effet, la faible fluidité en milieu fondu du copolyamide permet de limiter les déformations des parois lors de leur extrusion, avant l'étape de soufflage.

On peut également fabriquer avec les copolyamides de l'invention des articles par les procédés d'injection. Ces articles présentent des propriétés mécaniques nettement plus élevées que celles des articles obtenues par injection d'une composition à base de polyamide linéaire de même fluidité en milieu fondu.

30

Le copolyamide de l'invention peut être également utilisé comme matrice polymérique pour la réalisation de compositions comprenant différents additifs ou charges de renfort ou de remplissage.

35

L'invention a également pour objet une composition notamment destinée à être moulée pour former des pièces ou articles. Cette composition comprend comme matrice polymérique au moins un polyamide conforme à l'invention et éventuellement d'autres

additifs tels que des aides au moulage ou démoulage, stabilisants chaleur, stabilisants lumière, antioxydants, ignifugeants, pigments, colorants et lubrifiants.

La composition peut également comprendre des agents améliorant la résistance aux chocs et/ou des charges de remplissage ou de renfort.

- 5 Les compositions de l'invention peuvent également comprendre comme matrice polymérique, en plus du polyamide tel que décrit ci-dessus, d'autres matières thermoplastiques telles que des polyamides linéaires aliphatiques ou des polyamides aromatiques ou semi-aromatiques, par exemple.

- 10 Selon une caractéristique de l'invention, les compositions de l'invention sont obtenues par mélange généralement dans une extrudeuse mono ou bivis, d'un polyamide conforme à l'invention avec les différents additifs, ce mélange étant réalisé généralement à l'état fondu du polyamide, puis extrusion du mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état
15 fondu dans les dispositifs de moulage, d'injection ou d'extrusion appropriés.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un copolyamide conforme à l'invention.

- Dans un premier mode de réalisation de ce procédé de fabrication, un mélange de monomères est réalisé avec des proportions déterminées de chaque composant. Ledit
20 mélange est polymérisé dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères bifonctionnels mis en oeuvre. Ainsi, quand de l' ϵ -caprolactame est mis en oeuvre, de l'eau est ajoutée au mélange de monomères pour amorcer l'ouverture hydrolytique du caprolactame.

- 25 Selon un second mode de réalisation de l'invention, un prépolymère de polyamide linéaire est fabriqué par polycondensation des monomères bifonctionnels pour obtenir un prépolymère de poids moléculaire en nombre \overline{M}_n de l'ordre de 2000 à 3000 environ.

- Le monomère polyfonctionnel est ajouté au prépolymère linéaire et la polymérisation est poursuivie soit en milieu fondu soit en phase solide. Ce mode de
30 réalisation permet notamment d'obtenir des copolyamides hyperbranchés en utilisant des monomères polyfonctionnels présentant une stabilité thermique à des températures relativement faibles par exemple inférieur à 200°C, car la température de postcondensation en phase solide est réalisée à des températures plus basses que celles de la polymérisation en milieu fondu.

- 35 L'addition du monomère polyfonctionnel peut être réalisée en extrudeuse ou dans un réacteur, la postcondensation en phase solide étant mise en oeuvre selon les conditions classiques et habituelles utilisées pour celle des polyamides linéaires.

Selon une autre variante de ce mode de réalisation du procédé de fabrication d'un copolyamide conforme à l'invention, le monomère polyfonctionnel est ajouté avec un catalyseur permettant ainsi de réaliser la réaction directement dans l'extrudeuse. Les catalyseurs convenables sont les catalyseurs classiquement utilisés pour les réactions d'amidification ou de polycondensation des fonctions amides tels que les composés phosphorés par exemple.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration et au vu des figures annexées dans lesquelles :

- les figures 1a et 1b représentent des graphiques comprenant un ensemble de courbes pour des valeurs du facteur de fonctionnalité F différentes représentant respectivement la variation du coefficient de distribution D et du nombre de branches R en fonction du Degré de polymérisation DP_n , et
- la figure 2 représente la variation de l'indice de fluidité en milieu fondu en fonction de la viscosité relative d'un polyamide linéaire et d'un copolyamide conforme à l'invention et correspondant aux exemples B et 4

Exemples 1 à 3

La synthèse de copolyamide conforme à l'invention a été réalisée en ajoutant dans la masse réactionnelle d' ϵ -caprolactame d'un procédé classique de préparation de polyamide 6, des quantités déterminées d'un monomère polyfonctionnel conforme à la formule I, à savoir l'acide 5-amino isophtalique.

La réaction de polymérisation a été réalisée pendant 12 heures à 270°C sous atmosphère inerte (azote).

Pour initier la polymérisation par la coupure hydrolytique du caprolactame, une faible quantité d'eau est ajoutée au milieu réactionnel.

Pour chaque polymère obtenu, on mesure la viscosité relative η , la concentration en nombre de terminaisons amine et acide ainsi que le facteur de distribution des masses moléculaires D et l'indice de fluidité en milieu fondu (MFI).

Cet indice est déterminé selon la norme ASTM D1238 sous une charge de 2160 g et à une température de 275°C.

La viscosité relative η est déterminée avec une solution à 1 % poids de polymère dans de l'acide sulfurique à 96 %.

L'indice de distribution D est une fonction du degré de polymérisation DP_n et du facteur de fonctionnalité F du polymère.

Les nombres de terminaisons amine et acide dans le copolyamide final sont déterminés par analyse potentiométrique et sont exprimés en meq/kg de polymère

Tableau I

Ex.	AIT % molaire	H ₂ O % poids	MFI 9/10 min	D	A meq/kg NH ₂	B meq/kg COOH	η
A	--	0,042	6,6	2	30,9	31,9	3,89
1	0,25	0,10	0,38	3	27	53,9	4,55
2	0,50	0,1	0,53	3,8	21	59,3	4,45
3	1,00	0,07	0,83	6,66	16,5	94	4,36

AIT : acide amino-5 isophtalique

5 Exemples 4 à 8

Des essais réalisés selon le mode opératoire des exemples 1 à 3 avec 0,5 % en mole d'acide 5-amino isophtalique ont été effectués avec des durées de polymérisation différentes. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

10

Tableau II

Ex	Durée de polymérisation (h)	MFI g/10 min	A ₂ (NH ₂) (meq/Kg)	B ₂ (COOH) (meq/Kg)	η
B	12	14,1	43,3	36,1	3,56
4	4	14,6	35,1	78,2	3,02
5	6	12,5	32,7	71,7	3,18
6	8	10,7	30,3	74	3,33
7	10	2,9	29,7	62,4	3,72
8	12	1,3	26,2	60,9	3,87

Ces résultats démontrent que pour obtenir un polyamide présentant un indice de fluidité en milieu fondu équivalent à celui d'un polyamide linéaire, la durée de polymérisation peut être divisée par 3. Par ailleurs, le polyamide de l'invention peut présenter un indice de fluidité en milieu fondu dix à vingt fois inférieur à celui d'un polyamide linéaire. La variation de cet indice de fluidité en milieu fondu en fonction de la viscosité est illustrée par la figure 2 annexée.

15

Les propriétés mécaniques du copolyamide obtenu à l'exemple 4 ont été déterminées sur des éprouvettes de largeur 12,57 mm, épaisseur 3,16 mm et longueur 50 ou 80 mm. le tableau III ci-dessous rassemble ces résultats en comparaison avec un polyamide linéaire PA 6.

5

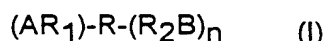
Tableau III

Propriétés	Polyamide ramifié de l'exemple 4	Polyamide linéaire PA6
Viscosité relative	3,33	3,4
Nombre de fonctions terminales NH_2 (meq/Kg)	30	38
Nombre de fonctions terminales COOH (meq/Kg)	74	37
Résistance aux chocs IZOD (Norme ASTM D256) (J/m)	70,6	40-50
Module de flexion (Norme ASTM D638) (N/mm^2)	2650	2750
Résistance à la traction (N/mm^2)	75,2	70
Allongement %	180	200

REVENDICATIONS

1 - Copolyamide thermoplastique caractérisé en ce qu'il résulte de la réaction entre au moins un monomère multifonctionnel répondant à la formule générale I

5 suivante :



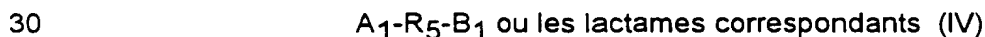
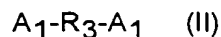
dans laquelle :

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 (bornes incluses)
- 10 - R_1 , R_2 peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant
- 15 comprendre plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétérocétones
- A représente la fonction amine ou sel et amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide
- B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une
- 20 fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

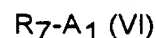
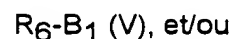
et, au moins un des monomères bifonctionnels de formules II à IV suivantes avec éventuellement des monomères monofonctionnels de formule V ou VI suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de

25 formules II à IV suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formules V ou VI suivantes,

- les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes:



- les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :



35 dans lesquelles :

- A_1 , B_1 représentent respectivement une fonction acide, ester ou chlorure d'acide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.

- R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

5 2 - Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R est un radical aromatique.

 3 - Copolyamide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport
10 molaire entre les monomères multifonctionnels de formule I et la somme des monomères difonctionnels de formule II, III, IV et monofonctionnels de formules V et VI est compris entre 0,01 % et 5 %, de préférence entre 0,05 % et 1 %.

 4 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le
15 monomère de formule I est un composé dans lequel A représente la fonction amine, B la fonction acide, n est égal à 2 et R représente un radical aromatique, R₁ et R₂ représentent une liaison covalente.

 5 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le
20 monomère de formule I est l'acide 5-amino-isophatalique.

 6 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère de formule I est l'acide 6-amino-undécandioïque.

 7 - Copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
25 qu'il présente un indice de fluidité (MFI) en milieu fondu inférieur à 5 g/10 min (mesuré à 275°C sous une charge de 2160 g).

 8. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
qu'il présente un indice de distribution D des masses moléculaires supérieur à 2.

30

 9 - Procédé de fabrication d'un copolyamide selon l'une des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter dans la masse réactionnelle
contenant des monomères bifonctionnels de formules II à IV et, éventuellement des
monomères monofonctionnels de formules V ou VI, conduisant à un polyamide linéaire,
35 une quantité déterminée d'un monomère plurifonctionnel de formule I, puis à réaliser la polycondensation dans les conditions de température et pression utilisées pour la polymérisation dudit polyamide linéaire.

10 - Procédé de fabrication d'un copolyamide selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à synthétiser un prépolymère d'un polyamide linéaire à partir de monomère(s) de formules II à IV et, éventuellement des monomères monofonctionnels de formule V ou VI, à ajouter à cedit prépolymère en milieu solide ou
5 fondu une quantité déterminée de monomère polyfonctionnel, puis à faire réagir ledit monomère polyfonctionnel et ledit prépolymère soit en phase solide soit en phase fondue.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'un catalyseur
10 d'amidification ou de polycondensation est ajouté avec le monomère polyfonctionnel.

12 - Composition comprenant comme matrice au moins un copolyamide selon l'une des revendications 1 à 8 et d'autres composants choisis dans le groupe comprenant des charges de renfort, des charges de remplissage, des additifs
15 antioxydants, de stabilisation, des pigments, des colorants, des ignifugeants, des additifs d'aide au moulage.

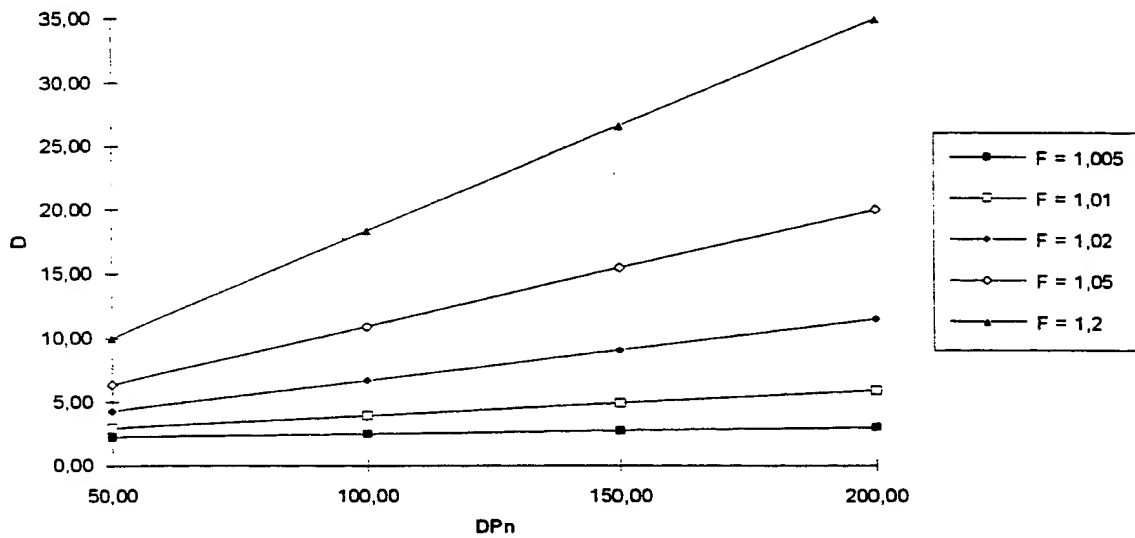


FIG 1a

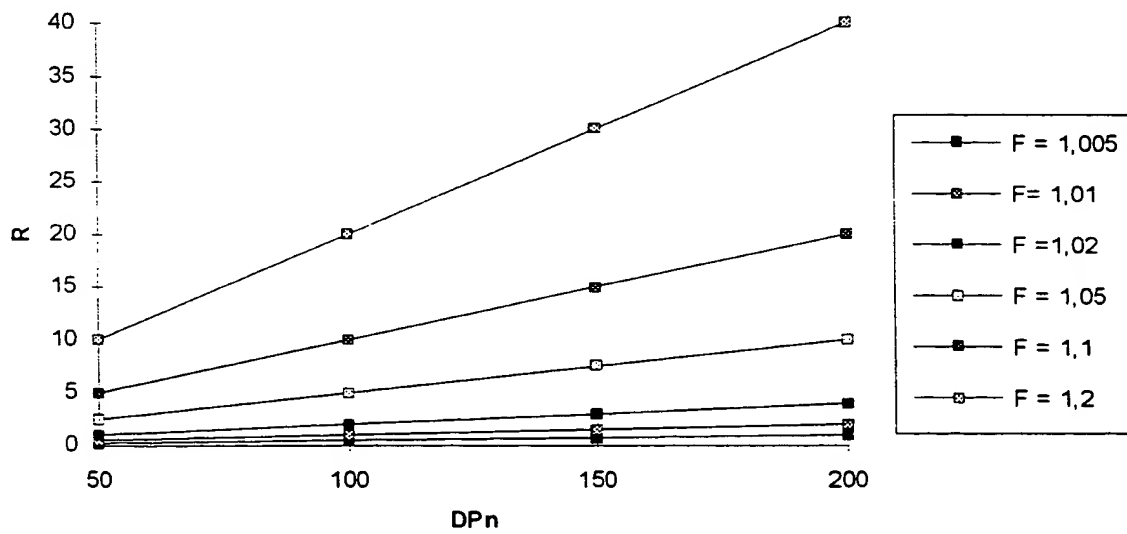


FIG 1b

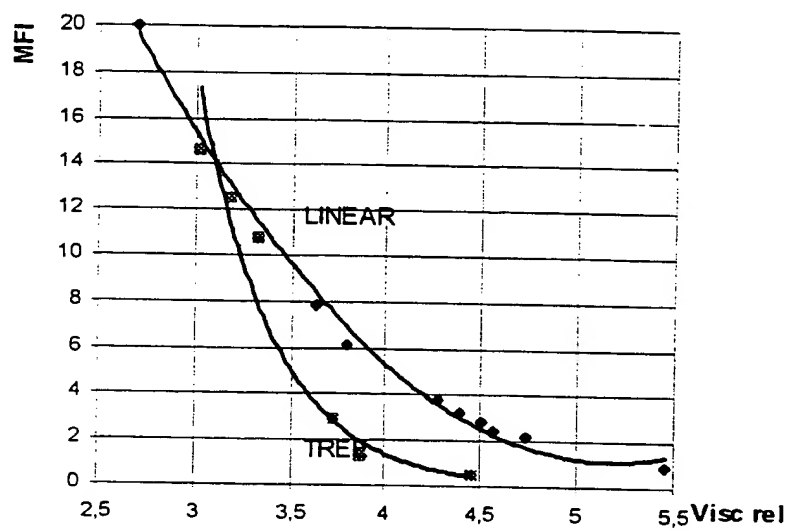


FIG 2

